

Alexander Pogrebnjak¹⁾, Artem Demianenko¹⁾, Ekaterina Smirnova¹⁾, Yoshihiko Takeda²⁾, Hiroshi Amekura²⁾, Keiji Oyoshi²⁾, Oleg Sobol³⁾, B. R. Jollybekov⁴⁾

¹⁾Sumy State University, str. Rymyskogo-korsakova 2, 40007 Sumy, Ukraine, alexp@i.ua, artem.demyanenko@gmail.com, smyrnova_katerina@ukr.net

²⁾National Institute for Material Science, 305-003 Tsukuba, Japan takeda.yoshihiko@nims.go.jp, amekura.hiroshi@nims.go.jp, oyoshi.keiji@nims.go.jp

³⁾National Technical University KPI, str. Frunze 21, 61000 Kharkiv, Ukraine sool@kpi.kharkov.ua

⁴⁾East Kazakhstan State Technical University D.Serikbayeva, str. A. K. Protozanova, 69, 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

Negative ion beam Au- and high-temperature annealing for structure recrystallization of amorphous AlN-TiB₂-TiSi₂ coating with characteristic dimension of the short-range ordering regions 0.8-1 nm was used. As a result of high-temperature annealing and subsequent ion implantation is closest to the surface layer forms 3 characteristic zones. First one with doped implanted gold Au-, in 0-40 nm depth, with interplanar spacing 0.244 nm, 0.210 nm corresponding to some increased interplanar spacing lattice of gold planes (111) and (200) respectively. Second one with amorphous-like structural state that evidence by halo figurative type of microdiffraction, in 40-100 nm depth. Third one with crystalline structural state, in this zone detected inhomogeneous phase, in 100-130 nm depth. Direct measurements by TEM, HRTEM, XRD and SEM with microanalysis showed that annealing at 1300°C in air results to formation of nanoscale 10-15 nm AlN, AlB₂, Al₂O₃ and TiO₂ phases, and the ion implantation causes negative ions to a fragmentation (decrease) Au- ions with nanograin sizes 2-5 nm, and to subsequent nanocrystals formation from Au- "ball" shape with a size of a few nm and to formation of an amorphous oxide film in the depth (surface layer) of the coating due to the ballistic mixing of ions and collision cascades.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССАХ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

А.Г. Князева, М.В. Чепак-Гизбрехт

Томский политехнический университет,

пр. Ленина 30, ТПУ, ИФВТ, ФВТМ Томск, 634050, Россия, anna-knyazeva@mail, mv2016@mail.ru

В данной работе теоретически исследуется роль термодиффузии в современных процессах термообработки. Получены и исследованы точные и приближенные решения частных задач, характерных для условий поверхностной термообработки. Показано, что термодиффузия приводит к появлению экстремумов на концентрационных кривых в окрестности границы контакта материалов, что аналогично влиянию перекрестных диффузионных потоков.

Введение

В последнее время интерес к термодиффузии возрос с увеличением числа технологических процессов, в которых она может проявляться. Например, к таким технологиям относятся пучково-плазменные технологии, в которых происходит быстрое локальное тепловыделение с последующим остыванием. Имеется ряд экспериментальных работ, в которых говорится о проявлении термодиффузии в вышеуказанных условиях [1, 2]. Тем не менее, направленное изучение условий, при которых проявляется данный эффект, оценка его величины и степени влияния на процесс массопереноса изучены недостаточно. Это связано с тем, что для проведения эксперимента по измерению коэффициента термодиффузии необходимо создание условий, в которых проявляется термодиффузия и отсутствуют (не влияют на измерения) сопутствующие эффекты (например, термоэлектрические, термомеханические), что невозможно в условиях технологического процесса. Ситуация осложняется тем, что для подавляющего большинства твердых растворов, сплавов, справочные данные по коэффициентам Соре и термодиффузии отсутствуют. В данной ситуации на помощь приходит математическое моделирование, которое позволяет изучить роль термодиффузии в процессах термообработки [3].

Основная часть

Из множества способов модификации поверхности для исследования выбрано два принципиально различных: первый – за счет внешних источников легирующих веществ (например, ионная имплантация), второй – диффузия из покрытия, предварительно нанесенного на поверхность и содержащего определенную долю легирующего вещества в твердой или жидкой фазе.

В первом случае нагрев заготовки осуществляется вследствие потерь энергии внедряемыми частицами. Во втором случае диффузионное насыщение легирующим элементом происходит при быстром нагреве поверхности заготовки, например, потоком электронов.

Задача 1

Модель перераспределения легирующих элементов в поверхностном слое сформулирована следующим образом. Подложка состоит из однокомпонентного материала и обрабатывается ионами другого материала. Попадая в подложку, легирующие элементы теряют скорость и энергию, что приводит к появлению объемных источников тепла и массы.

Считаем, что поток ионов распределен вдоль поверхности равномерно, а тепловые потери с боковых сторон отсутствуют, тогда задачу можно считать одномерной.

Математическая постановка такой задачи включает уравнения теплопроводности и диффузии, дополненные слагаемыми, связанными с объемными источниками тепла и массы:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \omega_q;$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{iT} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \omega_m;$$

здесь $\omega_q = q\alpha \exp(-\alpha x)$; $\omega_m = m\alpha \exp(-\alpha x)$ – объемные источники тепла и массы, c – теплоемкость, ρ – плотность, λ – теплопроводность, T – температура, Y_i – концентрация легирующего элемента, D_i – коэффициент диффузии, D_{iT} – коэффициент термодиффузии (коэффициент Соре), i – номер легирующего компонента. В случае, когда среда бинарная, $i=1$.

При этом на границах образца заданы следующие условия: на обрабатываемой поверхности, а также на бесконечном удалении от нее источники и стоки тепла и легирующих частиц отсутствуют:

$$x=0, x \rightarrow \infty: \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0;$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{iT} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0.$$

В начальный момент времени температура и концентрация легирующего вещества в подложке заданы: $t=0: Y_i = Y_{i0}, T = T_0$.

Данная постановка задачи корректна в предположении, что характерный размер тела можно считать много большим по сравнению с размерами зон прогрева и диффузии, формирующихся за время наблюдения. В общем случае такая задача нелинейная и ее решение возможно только численно. Однако когда в некоторой области изменения температуры и состава параметры допустимо принять постоянными, можно получить точное аналитическое решение задачи с помощью операционного метода. Аналитическое решение представлено в [4].

Анализ результатов

Из анализа результатов задачи 1 найдено, что, чем меньше коэффициент теплопроводности, тем выше температура поверхности и тем меньше область прогрева.

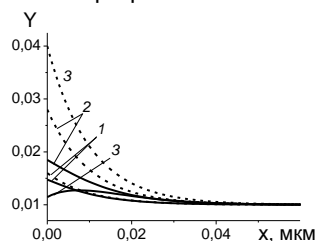


Рис. 1. Распределение углерода в железе в последовательные моменты времени: $t_1 = 1 \cdot 10^{-4}$; $t_1 = 3 \cdot 10^{-4}$; $t_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ с, с учетом эффекта Соре $D_{iT} = 2 \cdot 10^{-6}$ см²/(с·К) (сплошные кривые) и без учета эффекта Соре (пунктир), $D_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ см²/с [4].

В отсутствие термодиффузионного эффекта распределение легирующего элемента монотонно. В случае, когда проявляется термодиффузия, с течением времени для материала с низкой теплопроводностью на кривой концентраций появляется максимум, а для материала высокой теплопроводностью максимум концентраций выражен слабо. При этом вблизи поверхности появляется область с пониженным содержанием элемента, которая со временем увеличивается. Анализ распределения концентрации легирующего элемента показывают, что чем выше теплопроводность материала матрицы, тем значительнее проявляется термодиффузионный эффект.

Задача 2

Другая задача сформулирована следующим образом. Предполагается, что на образец, предварительно нанесен тонкий слой покрытия толщиной h . Со стороны покрытия вдоль оси x действует поток тепла q_T , равномерно распределенный вдоль поверхности. При условии однородного нагрева поверхности задачу можно считать одномерной. Математическая постановка включает уравнения теплопроводности и диффузии для покрытия ($k=A$) и подложки (индекс $k=B$):

$$c_k \rho_k \frac{\partial T_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{Tk} \frac{\partial T_k}{\partial x} \right);$$

$$\frac{\partial Y_{i,k}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,k} \frac{\partial Y_{i,k}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,kT} \frac{\partial T_k}{\partial x} \right).$$

Здесь обозначения теплофизических параметров аналогичны принятым ранее.

В начальный момент времени температура и концентрации элементов в слоях известны: $t=0: T_A = T_B = T_0$; $Y_{i,A} = Y_{0i,A}$; $Y_{i,B} = Y_{0i,B}$.

На границе подложки с окружающей средой задан поток тепла от внешнего источника, массообмен с окружающей средой отсутствует:

$$x=0: -\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} = q_T;$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,A} \frac{\partial Y_{i,A}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,AT} \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) = 0.$$

На границе раздела покрытия и подложки предполагаем идеальный контакт, т. е. тепловые и диффузионные потоки на границе равны, температуры одинаковы, а различие между концентрациями связано с разной подвижностью элемента в покрытии и в подложке:

$$x=h: -\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} = q_T; T_A = T_B;$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,A} \frac{\partial Y_{i,A}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,AT} \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,B} \frac{\partial Y_{i,B}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,BT} \frac{\partial T_B}{\partial x} \right);$$

$$Y_{i,A} = \gamma_i Y_{i,B}.$$

На бесконечном удалении от зон прогрева и диффузии потоки тепла и массы отсутствуют:

$$x \rightarrow \infty: -\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial x} = 0;$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,B} \frac{\partial Y_{i,B}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i,BT} \frac{\partial T_B}{\partial x} \right) = 0.$$

Данная задача также решена с помощью операционного метода. Аналитическое решение представлено в [5].

Анализ результатов

Вторая задача отличается от первой тем, что на процесс переноса влияет не только теплопроводность диффузионной среды, но также соотношение между теплопроводностями покрытия и подложки.

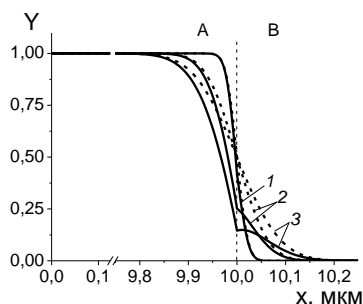


Рис. 2. Распределение кремния в никелиде титана в последовательные моменты времени: $t_1 = 1 \cdot 10^{-6}$; $t_1 = 8 \cdot 10^{-6}$; $t_1 = 16 \cdot 10^{-6}$ с, с учетом эффекта Соре $D_{TA} = 8 \cdot 10^{-12}$; $D_{TA} = 8 \cdot 10^{-9}$ см²/(с·К) (сплошные кривые) и без учета эффекта Соре (пунктир), $D_{1A} = D_{1B} = 1.54 \cdot 10^{-9}$ см²/с [5].

Так, с уменьшением различия между теплопроводностями материалов покрытия и подложки, градиент температуры вблизи зоны их контакта увеличивается. Распределения элементов покрытия в подложке в последовательные моменты времени различаются. В случае, когда перекрестные эффекты не учитываются, легирующие элементы из покрытия распределяются монотонно. В случае, когда термодиффузия принимается во внимание, со временем появляются обедненные или перенасыщенные области, размер кото-

рых зависит от соотношения коэффициентов термодиффузии в покрытии и в подложке.

Так, в случае, когда коэффициент термодиффузии покрытия на несколько порядков превышает коэффициент термодиффузии в подложке, вблизи границы контакта материалов в покрытии возникает обедненная область с характерным минимумом. При этом с уменьшением теплопроводности покрытия по отношению к теплопроводности подложки процесс переноса легирующего элемента замедляется, а влияние эффекта термодиффузии на характер переноса увеличивается.

Заключение

В работе сформулированы модели тепло- и массопереноса легирующего элемента в условиях поверхностной модификации. Анализ результатов полученных решений показывает, что термодиффузия может быть причиной появления экстремумов в распределении легирующего элемента.

Полученные аналитические решения частных задач могут быть использованы для качественного анализа основных закономерностей формирования диффузионной зоны, а также как основа для построения более сложных моделей, при отладке компьютерных программ.

Работа выполнена за счет средств субсидии в рамках реализации проекта ВИУ_85 Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

Список литературы

1. Бровер Г.И., Дьяченко Л.Д., Бровер А.В. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. Т. 29. № 5. С. 11-14.
2. Тетельбаум Д.И. Ионная имплантация // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5 (2). С. 250-259.
3. Князева А.Г., Савицкий А.П. // Известия Вузов. Физика. 1997. Т. 40. № 6. С. 48-55.
4. Князева А. Г. , Гизбрехт М. В. // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54. №. 11/3. С. 39-46.
5. Князева А. Г. , Чепак-Гизбрехт М. В. // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56. №. 12/2. С. 46-52.

ANALYSIS/ RESEARCH OF THERMAL DIFFUSION ON SURFACE MODIFICATION PROCESSES

Anna G. Knyazeva, Marija V. Chepak-Gizbrekht
Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina ave., Tomsk, 634050, Russia,
anna-knyazeva@mail.ru, mv2016@mail.ru

In paper we analyze the role of thermal diffusion in modern thermal treated processes. It was found and analyze the solution of particular problems which are typical for surface heat treatment conditions. It was shown that the thermal diffusion lead to appearance of extremums on concentration curves near the boundary of coating and surface materials contact, which is similar to influence of cross diffusion fluxes.